

16. 6. 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

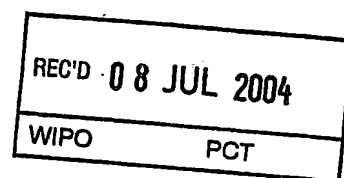
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 6月17日

出願番号  
Application Number: 特願2003-172126  
[ST. 10/C]: [JP2003-172126]

出願人  
Applicant(s): 日産化学工業株式会社

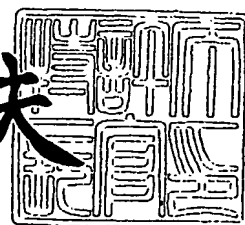


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 4538000

【提出日】 平成15年 6月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07D241/42  
C08G 73/10  
H01B 1/12

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社  
機能材料研究所内

【氏名】 古性 均

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社  
物質科学研究所内

【氏名】 近間 克巳

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社  
物質科学研究所内

【氏名】 宮本 久恵

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県守谷市けやき台 3-5-17

【氏名】 長崎 幸夫

【特許出願人】

【識別番号】 000003986

【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

【代表者】 藤本 修一郎

【電話番号】 047-465-1120

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005212

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

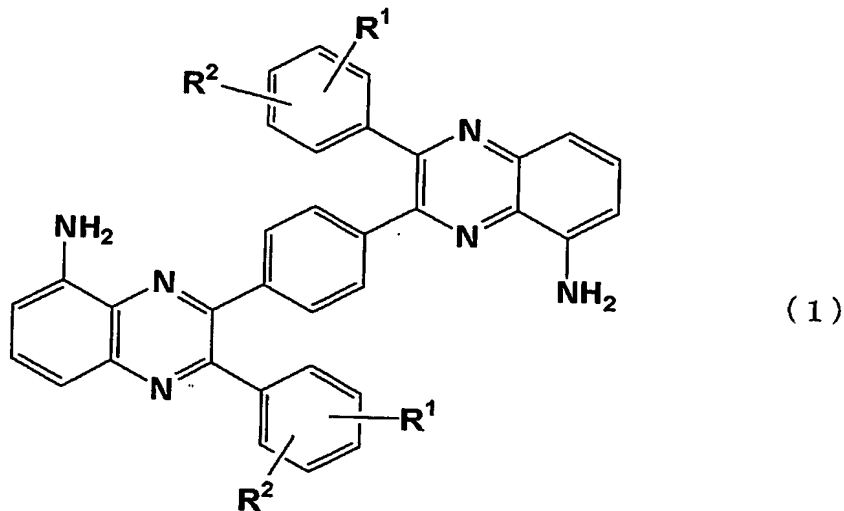
【書類名】 明細書

【発明の名称】 キノキサリンユニットを有するジアミン、ポリイミド前駆体及びポリイミド並びにその利用

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (1)

【化 1】



(但し、式中の  $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基である。)

で表されるジアミノベンゼン化合物。

【請求項 2】 式 (1) 中の  $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立して、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、又は炭素数 1～20 のフルオロアルキル基である請求項 1 記載のジアミノベンゼン化合物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載のジアミノベンゼン化合物を少なくとも 1 モル%含有するジアミン成分とテトラカルボン酸またはその化合物と反応させて得られるポリイミド前駆体。

【請求項 4】 テトラカルボン酸及びその誘導体が、芳香族テトラカルボン酸及びその誘導体である請求項 3 記載のポリイミド前駆体。

【請求項 5】 芳香族テトラカルボン酸がフェニルまたは置換フェニル基を有するテトラカルボン酸である請求項 4 記載のポリイミド前駆体。

【請求項 6】 請求項 3 乃至請求項 5 の何れかの請求項に記載のポリイミド

前駆体を閉環反応させて得られるポリイミド。

【請求項 7】 請求項 6 記載のポリイミドで形成された電荷キャリア輸送性膜。

【請求項 8】 請求項 7 記載の電荷キャリア輸送膜を用いた有機トランジスタデバイス

【請求項 9】 請求項 7 記載の電荷キャリア輸送性膜を少なくとも 1 層有する有機発光ダイオード。

【請求項 10】 請求 7 記載の電荷キャリア輸送性膜を用いた蛍光フィルター。

【請求項 11】 請求項 7 記載の電荷キャリア輸送性膜を用いた液晶配向膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、新規なジアミノベンゼン化合物、該化合物を原料として合成されるポリイミド前駆体及びポリイミド、並びに該ポリイミドの薄膜の利用に関するものである。更に詳しくは工業的に製造容易な電荷キャリア輸送性高分子の原料モノマーとなるキノキサリンユニットを有するジアミン化合物及び、該化合物を原料化合物の 1 つとして合成されたポリイミド前駆体又はポリイミドに関するものである。本発明のジアミンを用いて合成されたポリイミドは、従来知られているポリイミド膜に比べ低い抵抗値であり且つ電荷キャリアを移動させうる膜を得ることができ、特にエレクトロニクス材料として有用である。

【0002】

【従来の技術】

ポリイミドはテトラカルボン酸二無水物とジアミンの反応によって得られる線状の高分子であり、高引っ張り強度、強靱性を持ち、優れた電気絶縁性と耐薬品性を示す上、耐熱性が優れるという特徴を持っている。従って、耐熱性のフィルム、コーティング膜、接着剤、成型用樹脂、積層用樹脂、繊維として使用するのに好適であり、近年これらの特徴を利用して、自動車部品、特殊機械部品、電気

電子材料、宇宙航空機材料等への応用が盛んになってきている。特に近年の半導体素子、或いは液晶表示素子分野においては、上記特徴を生かした絶縁膜（特許文献1）、緩衝膜（特許文献2）、保護膜等或いは液晶表示素子の配向膜として多用されて来ている。

#### 【0003】

しかしながら、これらポリイミドの用途によっては、従来のポリイミドの絶縁性が高く、このために静電気を帯びやすかったり、或いは印加された電圧によりポリイミド膜中に電荷が蓄積してしまうことで素子特性上或いは素子製造上で様々な問題が生じる場合があった。この為従来からポリイミドがもつ種々の特徴を保ちながら、より低抵抗で帯電の少ない、或いは電荷蓄積の少ないポリイミド樹脂が求められていた。ポリイミドの低抵抗化の方法としては、従来から幾つかの方法がこころみられている。例えばポリイミド中に金属粉、或いは導電性金属酸化物やカーボンブラックを混入する方法（特許文献3）や、イオン系界面活性剤を使用する方法（特許文献4）などが挙げられる。

#### 【0004】

しかしながら、これらの方法では、例えば均一な薄膜が得られなかったり、透明性が損なわれたり、或いはイオン性不純物が多くなり電子デバイス用途には適さないなどの問題があった。一方、低抵抗なポリマー材料としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等に代表されるいわゆる導電性ポリマーが挙げられる。このような導電性ポリマーはアニリン、ピロール、チオフェン又はその化合物をモノマー原料とし酸化剤によって化学酸化重合によって重合するか、もしくは電気化学的に重合する手法によって得ることができる。またこのような手法によって得られた導電性ポリマー材料は、一般にはルイス酸などの酸をドーピングすることによって高い導電性を示すことが知られている。このようにして得られて導電性高分子は、帯電防止剤、電磁波シールド剤などに応用する事が出来る（非特許文献1）。

#### 【0005】

#### 【特許文献1】

特開平5-21705号公報

## 【特許文献2】

特開平11-347478号公報

## 【特許文献3】

特開2002-292656号公報

## 【特許文献4】

特開平7-330650号公報

## 【非特許文献1】

テルジェ エー スコティム(Terje A. Skotheim)、ロナルド エル エルゼンバーマー (Ronald L. Elsenbaumer)共著、「導電性高分子ハンドブック (Handbook of Conducting Polymers)」、第2版、マーシャルデッカー社(Marcel Dekker, Inc.)、1998年、p. 13-15、p. 518-529

## 【0006】

しかしながら、上記記載の方法で重合された導電性ポリマー材料は、一般に溶剤への溶解性が低いことから、有機溶剤に溶解もしくは分散したワニスを用いた薄膜はもろく機械的強度が小さく強靱な薄膜を得ることが困難であった。更に有機溶剤に溶解した導電性ポリマーであっても多くの場合ゲル化してしまいそのワニスの安定性は極めて悪いものであった。

## 【0007】

即ち、この様ないわゆる導電性ポリマーは、低抵抗であることから、実用上、優れた帯電防止能を有し、また電荷の蓄積等の面でも優れた性能を有する。しかしながら溶液の安定性或いは薄膜性状の面で必ずしも満足できるものではなく、この点が改善された低抵抗材料若しくはキャリア輸送性材料が求められていた。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記のように、従来のポリイミドは絶縁性が高く、このために静電気を帯びやすかったり、或いは印加された電圧によりポリイミド膜中に電荷が蓄積してしまうことで様々な問題が生じる場合があった。この為、従来からポリイミドがもつ種々の特徴を保ちながら、より低抵抗で帯電の少ない、或いは電荷蓄積の少ないポリイミド樹脂が求められていた。

## 【0009】

即ち、本発明の目的は、耐熱性が高く、且つ低抵抗で電荷キャリア輸送性なポリイミドフィルム或いはポリイミド薄膜を形成することが出来る、ポリイミド、ポリアミック酸及び該ポリイミドの原料であるジアミン化合物を提供することにある。

## 【0010】

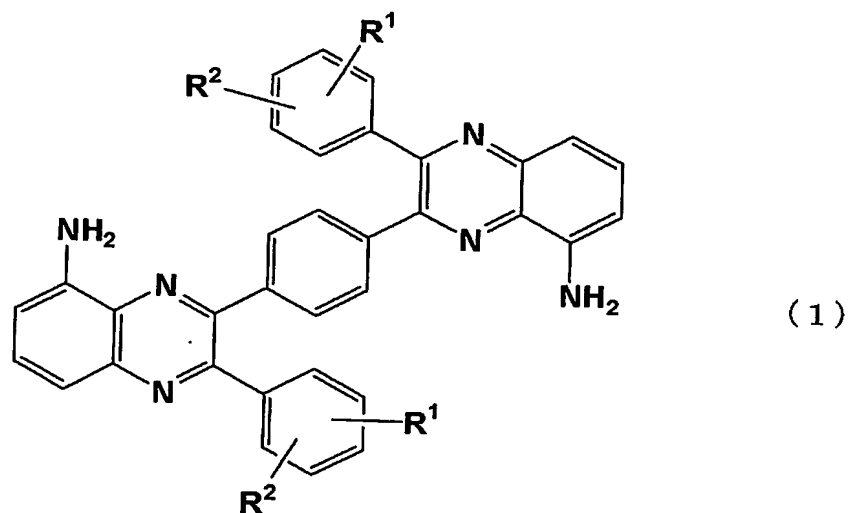
## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、以下の〔1〕～〔12〕の発明に関する。

〔1〕 式(1)

## 【0011】

## 【化2】



## 【0012】

(但し、式中のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基である。)

で表されるジアミノベンゼン化合物。

〔2〕 式(1)中のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、又は炭素数1～20のフルオロアルキル基である請求項1記載のジアミノベンゼン化合物。

〔3〕 〔1〕又は〔2〕記載のジアミノベンゼン化合物を少なくとも1モル%



含有するジアミン成分とテトラカルボン酸またはその化合物と反応させて得られるポリイミド前駆体。

[4] テトラカルボン酸及びその誘導体が、芳香族テトラカルボン酸及びその誘導体である [3] 記載のポリイミド前駆体。

[5] 芳香族テトラカルボン酸がフェニルまたは置換フェニル基を有するテトラカルボン酸である [4] 記載のポリイミド前駆体。

[6] [3] 乃至 [5] のいずれかに記載のポリイミド前駆体を閉環反応させて得られるポリイミド。

[7] [6] 記載のポリイミドで形成された電荷キャリア輸送性膜。

[8] [7] 記載の電荷キャリア輸送性膜を用いた有機トランジスタデバイス

[9] [7] 記載の電荷キャリア輸送性膜を少なくとも 1 層有する有機発光ダイオード。

[10] [7] 記載の電荷キャリア輸送性膜を用いた蛍光フィルター。

[11] [7] 記載の電荷キャリア輸送性膜を用いた液晶配向膜。

#### 【0013】

即ち、ポリイミド薄膜の電荷キャリア輸送性向上、被膜強度向上、ワニス安定を目的に検討した結果、構造が明確なキノキサリンユニットを有する式 (1) で表されるジアミノベンゼン化合物が安定した特性を示すことを利用し、更にポリイミド主鎖にキノキサリン化合物を導入させたポリイミド及びその前駆体が安定した電氣的及び機械的特性を示すことが明らかとするに至った。以下本発明についてその詳細を説明する。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のキノキサリンユニットを有する式 (1) で表されるジアミノベンゼン化合物は合成が容易であり、ポリイミド、ポリアミドなどの原料として有用である。

#### 【0015】

本発明の式 (1) で表されるジアミノベンゼン化合物は及びジアミン部とキノキサリン部より構成され、その合成方法は、特に限定されるものではないが、例

えば、以下に述べる方法により合成することができる。ジアミンの合成においては、対応する式 (2)

【0016】

【化3】

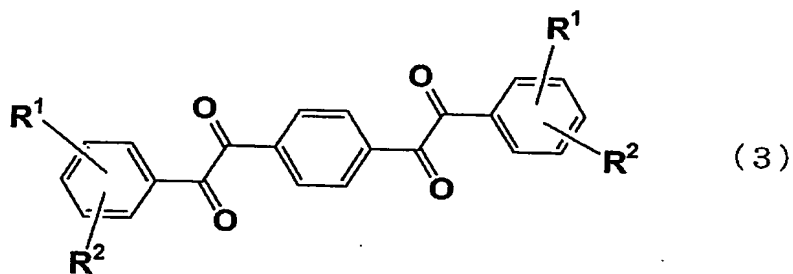


【0017】

で示すニトロ体を合成し、更に、酢酸存在下メタノール中で式 (3)

【0018】

【化4】

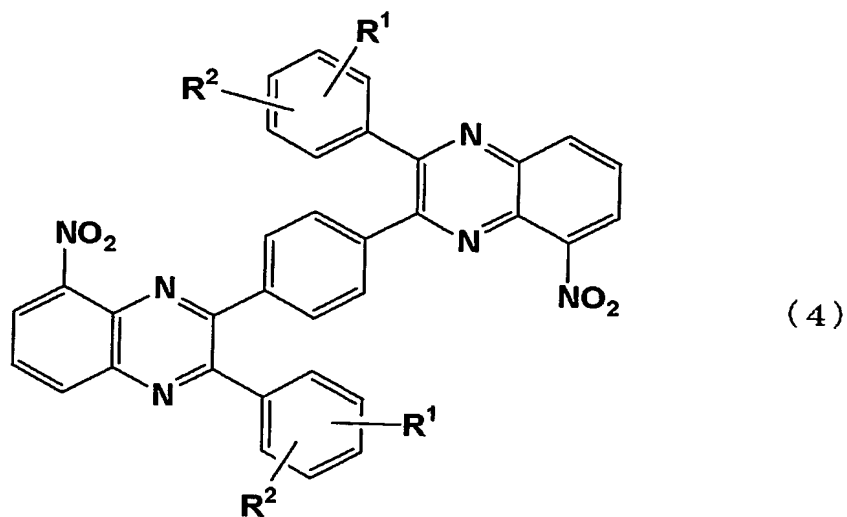


【0019】

で示すベンジル化合物と反応させることで式 (4)

【0020】

## 【化5】



## 【0021】

で表されるジニトロ体を合成し、更に、パラジウムカーボンを用いて水素でニトロ基を還元してアミノ基に変換することが一般的である。

## 【0022】

置換基  $R^1$  及び  $R^2$  は一般的には水素であるが、溶剤に対する溶解性を上げるためアルキル基、アルコキシ基、フルオロアルキル基などが適している。例えばアルキル基、アルコキシ基、及びフルオロアルキル基としては一般的には炭素数としては1から4が一般的であるが、炭素数20までの導入は可能である。

## 【0023】

以上、述べたような製造方法によって得られる前記式(1)で表される本発明のジアミノベンゼン化合物は、テトラカルボン酸、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸2無水物などのテトラカルボン酸及びその誘導体との重縮合を行うことにより、主鎖にキャリア輸送性を示すキノキサリン誘導体を有する式ポリイミド前駆体を合成することができる。更に、この得られたポリイミド前駆体を脱水閉環反応によりポリイミドが得られる。

## 【0024】

テトラカルボン酸及びその誘導体の具体例を挙げると、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4-ビフェニルテトラカルボン酸

、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 4, 5-ピリジントトラカルボン酸、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸及びこれらの2無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸などの脂環式テトラカルボン酸及びこれら酸2無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸及びこれら2無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物などが挙げられる。

#### 【0025】

これらテトラカルボン酸及びその誘導体の中で、芳香族テトラカルボン酸及びその誘導体が好ましく、より好ましくは上記した芳香族テトラカルボン酸がフェニルまたは置換フェニル基を有するテトラカルボン酸である。置換フェニル基の置換基とはそれぞれ炭素数1から10のアルキル基、アルコキシ基が好ましいが、更に好ましくは炭素数1から5のアルキル基、アルコキシ基である。

#### 【0026】

これらテトラカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上を混合して使用することもできる。本発明は、テトラカルボン酸及びその誘導体と式(1)で表されるジアミノベンゼン誘導体(以下、ジアミン(1)と略す)とそれ以外の一般のジアミン(以下一般ジアミンと略す)を共重合することによって主鎖にキャリア輸送性を示すキノキサリン誘導体を有するポリイミドを合成することができる。

## 【0027】

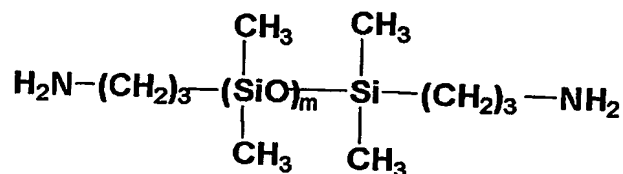
従って本発明のポリイミドを得るためには使用されるジアミンは、ジアミン (1) を必須成分とする。

## 【0028】

ジアミン (1) 以外の一般ジアミンは、一般にポリイミド合成に使用される一級ジアミンであって、特に限定されるものではない。あえて具体例を挙げれば、*p*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス (3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル) メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェニル) ベンゼン、9, 10-ビス (4-アミノフェニル) アントラセン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミン、ビス (4-アミノシクロヘキシル) メタン、ビス (4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル) メタン等の脂環式ジアミン及びテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、さらには、

## 【0029】

## 【化6】



## 【0030】

(式中、*m*は1から10の整数を表す)

等のジアミノシロキサン等が挙げられる。又、これらのジアミンの1種又は2種

以上を混合して使用することもできる。本発明のポリイミドを重合する際に、使用するジアミンの総モル数に対するジアミン (1) のモル数の割合を調整することにより、撥水性などのポリイミドの表面特性を改善できる。

#### 【0031】

使用するジアミンの総モル数に対するジアミン (1) のモル数の割合は、少なくとも 1 モル% 以上であり、好ましくは 5 モル% 以上である。

#### 【0032】

テトラカルボン酸及びその誘導体とジアミン (1) 及び一般ジアミンとを反応、重合させポリイミド前駆体とした後、これを閉環イミド化するが、この際用いるテトラカルボン酸及びその誘導体としてはテトラカルボン酸 2 無水物を用いるのが一般的である。

#### 【0033】

テトラカルボン酸 2 無水物のモル数とジアミン (1) と一般ジアミンの総モル数との比は 0.8 から 1.2 であることが好ましい。通常、重縮合反応同様、このモル比が 1 に近いほど生成する重合体の分子量は大きくなる。

#### 【0034】

本発明において特定重合体の分子量が小さすぎると、そこから得られる塗膜の強度が不十分となる場合があり、逆に特定重合体の分子量が大きすぎると、薄膜形成時の作業性、薄膜の均一性が悪くなる場合がある。従って、本発明における重合体の分子量は、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定した重量平均分子量で 1 万～100 万とするのが好ましい。

#### 【0035】

テトラカルボン酸 2 無水物とジアミンとを反応、重合させる方法は、特に限定されるものではなく、一般には N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の有機極性溶媒中に 1 級ジアミンを溶解し、その溶液中にテトラカルボン酸 2 無水物を添加、反応させてポリイミド前駆体を合成した後脱水閉環イミド化する方法がとられる。

#### 【0036】

テトラカルボン酸 2 無水物とジアミンとを反応させポリイミド前駆体とする際

の反応温度は $-20$ から $150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-5$ から $100^{\circ}\text{C}$ の任意の温度を選択することができる。更に、このポリイミド前駆体を $100$ から $400^{\circ}\text{C}$ で加熱脱水するか、または通常用いられているトリエチルアミン／無水酢酸などのイミド化触媒をもちいて化学的イミド化を行うことにより、ポリイミドとすることができる。

#### 【0037】

本発明のポリイミドの薄膜を形成するには通常ポリイミド前駆体溶液をそのまま基材に塗布し、基材上で加熱イミド化してポリイミド薄膜を形成することができる。この際用いるポリイミド前駆体溶液は、上記重合溶液をそのまま用いてもよく、又、生成したポリイミド前駆体を大量の水、メタノールのごとき貧溶媒中に投入し、沈殿回収した後、溶媒に再溶解して用いてもよい。

#### 【0038】

上記ポリイミド前駆体の希釈溶媒及び/又は沈殿回収したポリイミド前駆体の再溶解溶媒は、ポリイミド前駆体を溶解するものであれば特に限定されない。それら溶媒の具体例としては、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらは、単独でも混合して使用してもよい。更に、単独では均一溶媒が得られな溶媒であっても、均一溶媒が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としてはエチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

#### 【0039】

又、基材上にポリイミド薄膜を形成させる場合、ポリイミド薄膜と基材の密着性を更に向上させる目的で、得られたポリイミド前駆体溶液にカップリング剤等の添加剤を加えることはもちろん好ましい。また、加熱イミド化させる温度は $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ の任意の温度を採用できるが、特に $150\sim 350^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。

#### 【0040】

一方、本発明のポリイミドが溶媒に溶解する場合には、テトラカルボン酸2無水物と一級ジアミンを反応させて得られたポリイミド前駆体を溶液中でイミド化

し、ポリイミド溶液とすることができる。溶液中でポリイミド前駆体をポリイミドに転化する場合には、通常は加熱により脱水閉環させる方法が採用される。この加熱脱水による閉環温度は、150～350℃、好ましくは120～250℃の任意の温度を選択できる。

#### 【0041】

又、ポリイミド前駆体をポリイミドに転化する他の方法としては、公知の脱水閉環触媒を使用して化学的に閉環することもできる。このようにして得られたポリイミド溶液はそのまま使用することもでき、又、メタノール、エタノール等の貧溶媒に沈殿させ単離した後、適当な溶媒に再溶解させて使用することもできる。再溶解させる溶媒は、得られたポリイミドを溶解させるものであれば特に限定されないが、その例としては2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチラクトンなどが挙げられる。その他、単独ではポリイミドを溶解させない溶媒であっても溶解性を損なわない範囲であれば上記溶媒に加えてもかまわない。その例としてはエチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

#### 【0042】

又、基材上にポリイミド薄膜を形成させる場合、ポリイミド薄膜と基材の密着性を更に向上させる目的で、得られたポリイミド溶液にカップリング剤等の添加剤を加えることはもちろん好ましい。この溶液を基材上に塗布し、溶媒を蒸発させることにより基材上にポリイミド薄膜を形成させることができる。この際の温度は溶媒が蒸発すればよく、通常は80から150℃で十分である。

#### 【0043】

また本発明のポリイミドの薄膜を形成する際の塗布方法としてはディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート、刷毛塗りなどが挙げられるが、特に限定されるものではない。以下に実施例を示し、本発明を更に詳細に説明するがこれに限定されるものではない。

#### 【0044】

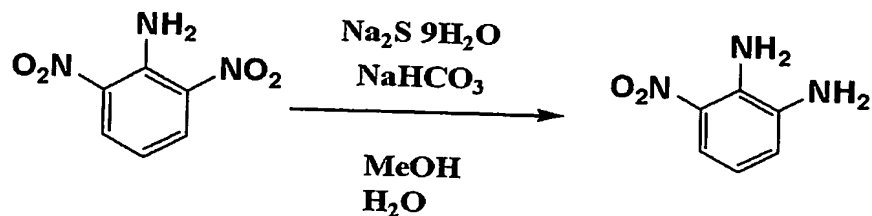


## 【実施例】

合成例 1 (1-ニトロ-2,3-ジアミノベンゼンの合成)

【0045】

【化7】



【0046】

市販の1-アミノ-2,5-ジニトロベンゼン14gをメタノール225mlに溶解し、これに硫化ナトリウム60g,炭酸水素ナトリウム21gを水240gに溶解したものを滴下ロートを用いて反応温度60℃に保ったまま添加した。添加終了後更に60℃で1時間かき混ぜた。反応終了後室温まで冷却し、濾過した。

m/z: (FD+) 153 (計算値153.1396)

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm) :7.72, 7.70, 7.24 6.92, 6.62, 6.60, 6.59, 5.92, 3.40.

収量7.79g (66.5%)

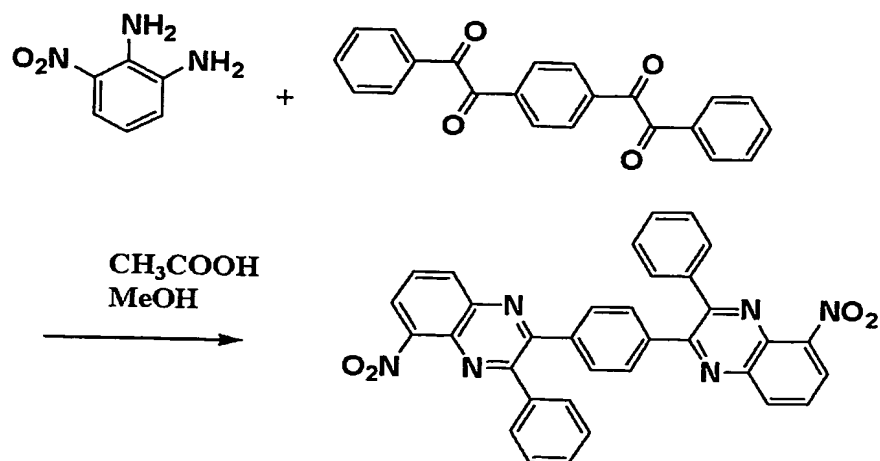
【0047】

合成例 2

(1,4-ビス[5-ニトロ-3フェニルキノキサリン-2-イル]ベンゼンの合成)

【0048】

## 【化 8】



## 【0049】

1-ニトロ-2,3-ジアミノベンゼン 3.06 g と 1,4-ビスベンジルを酢酸メタノール (1:1) 混合溶媒に分散させ窒素雰囲気下 60℃ で 3.5 時間攪拌した。反応終了後室温まで冷却した後、沈殿物をろ過し、メタノールで洗浄、乾燥後目的物を得た。

M/z (FD+) 575 (計算値 576.56)

収率 6.35 g (95%)

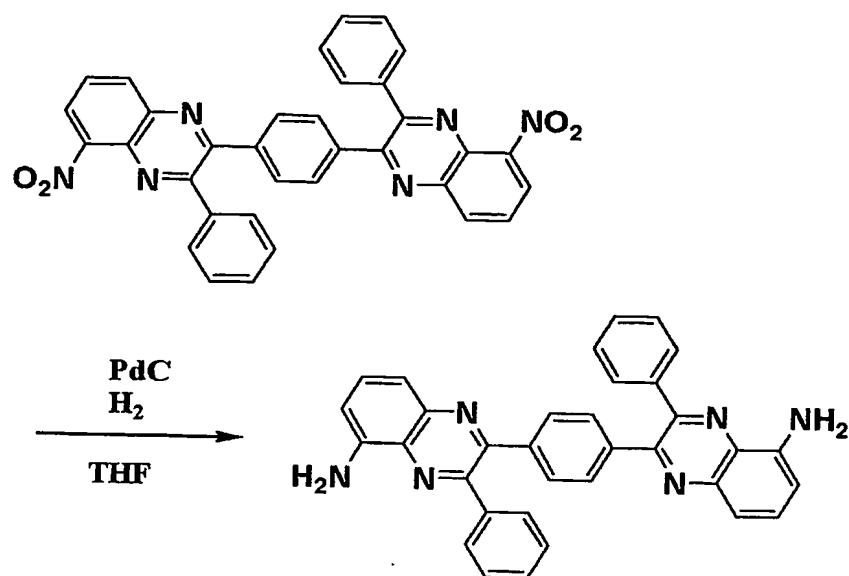
## 【0050】

## 実施例 1

(1,4-ビス[5-アミノ-3-フェニルキノキサリン-2-イル]ベンゼンの合成)

## 【0051】

## 【化9】



## 【0052】

1、4-ビス[5-ニトロ-3-フェニルキノキサリン-2-イル]ベンゼン 2.37 g を THF 300 g に溶解させ、窒素置換した後 Pd/C 1.14 g を添加する。反応系を窒素置換した後水素を規定量添加し室温で 48 時間攪拌した。反応終了後析出物をろ別し、洗浄液の着色がなくなるまでメタノールで洗浄し乾燥した。その後シリカゲルカラムにより分離精製し目的物を得た。このとき溶離液はクロロホルムを用いた。

M/z (FD+) 515 (計算値 516.59) .

収率 1.05 g (49.5%) .

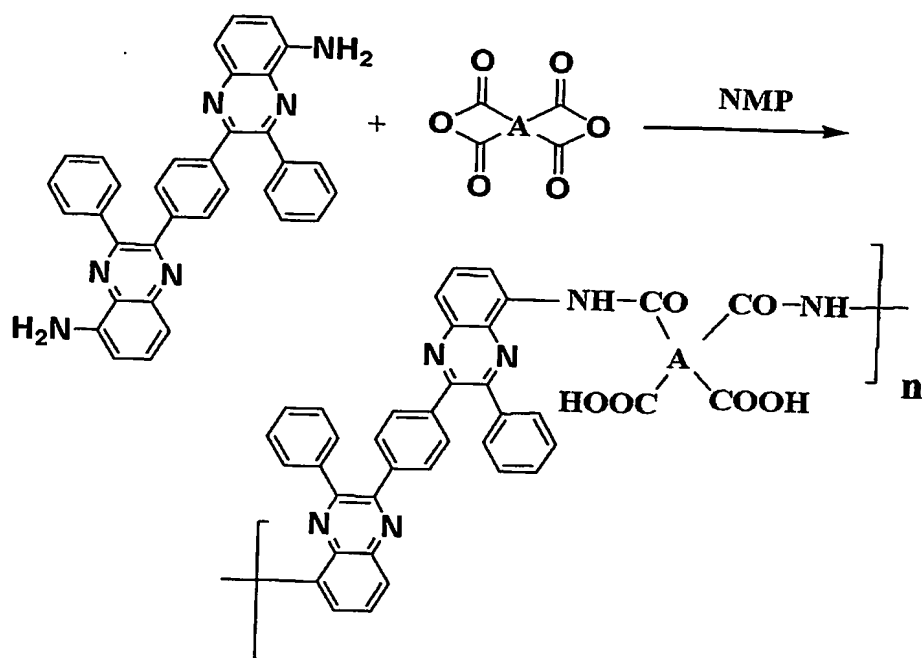
## 【0053】

実施例 2～4

(ポリイミド前駆体の合成)

## 【0054】

## 【化10】

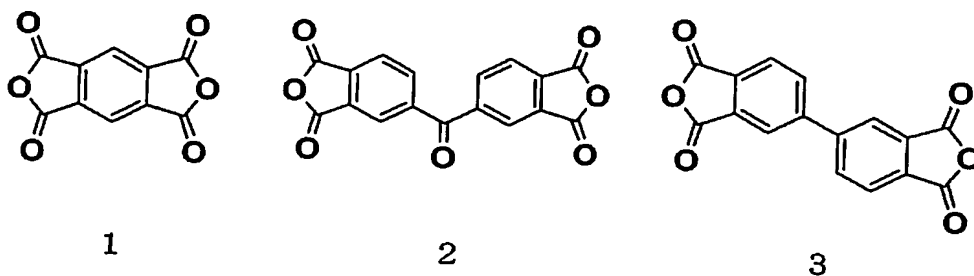


## 【0055】

以下の式1～3で示される酸二無水物をそれぞれ用いて、1, 4-ビス[5-アミノ-3-フェニルキノキサリン-2-イル]ベンゼンをNMP中で表1に示す条件で一定時間室温で攪拌することにより式(4) (Aはテトラカルボン酸残基を示す。)で表されるポリイミド前駆体に重合した。重合条件及び得られた重合物の分子量を以下の表に示す。

## 【0056】

## 【化11】



## 【0057】

【表 1】

表 1 ポリイミド前駆体の重合条件及び分子量

実施例	酸二無水物 (ミリモル)	ジアミン(ミ リモル)	溶媒 * 1	重合条件 温度(℃) 時間(h r)	分子量 GPC (Peak top) 平均分子量(Mn)
2	1 (1.9mmol)	1.9mmol	NMP	25 144	24539 (Mpeak top) 22488 (Mn)
3	2 (5.0mmol)	5.0mmol	NMP	25 144	47950 (Mpeak top) 36493 (Mn)
4	3 (5.0mmol)	5.0mmol	NMP	25 144	25941 (Mpeak top) 22495 (Mn)

\* 1 : 固形分濃度 20 重量%

(反応終了時はNMPを添加し固形分濃度5重量%とした。)

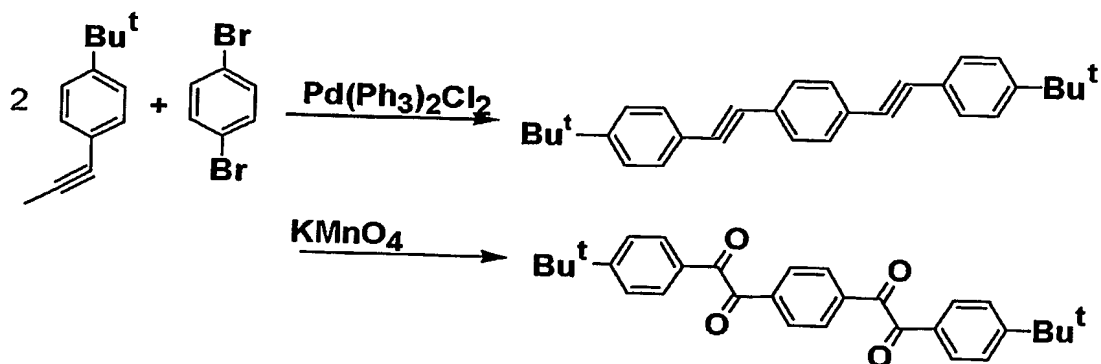
## 【0058】

## 合成例 3

(1, 3-ビス [(4-tert-ブチルフェニル) グリオキサロイル] ベンゼンの合成)

## 【0059】

## 【化 12】



## 【0060】

1, 4-ジブロモベンゼン 2.66 ml をトリエチルアミン (70 ml) とピリジン (30 ml) に溶解する。溶存酸素を取り除いた後、 $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_2 \cdot \text{CHCl}_3$  0.3 g トリフェニルフォフィン 0.6 g、ヨウ化銅 ( $\text{CuI}$ ) 0.1 g を添加し、もう一度溶存酸素を除去する。その後反応温度 70℃ で攪拌しながら 4-tert-ブチルフェニルアセチレン 9 ml をピリジン 9 ml に溶解したものを溶存酸素を除去した後滴下した。24 時間 70℃ で反応させた後、過剰の希塩酸に反応物をあけ、析出した沈殿をロ別後、クロロホルムで抽出した。その後希塩酸と水で更に洗浄した後目的物は 2-プロパノールで再結晶し 1, 3-ビス[4-tert-ブチルフェニルエチニル]ベンゼンを得た。

$M/z$ (FD+) 389 (計算値 390.56)。

得られた無色結晶 1 g をアセトン 400 ml に溶解させ、水 60 ml に溶解させた炭酸水素ナトリウム 0.5 g と硫酸マグネシウム 2.5 g に加える。これに過マンガン酸カリウム 2.3 g を加え 4 時間攪拌した。希硫酸を加えて酸性化した後に酸化反応を  $\text{NaNO}_2$  を添加することで停止した。酸化マンガンをロ別した後目的物をヘキサン、エーテル混合溶媒 (1:1) で抽出し、エタノールで再結晶し黄色結晶を得た。

$M/z$  (FD+) 453 (計算値 454.56) 収率 83%。

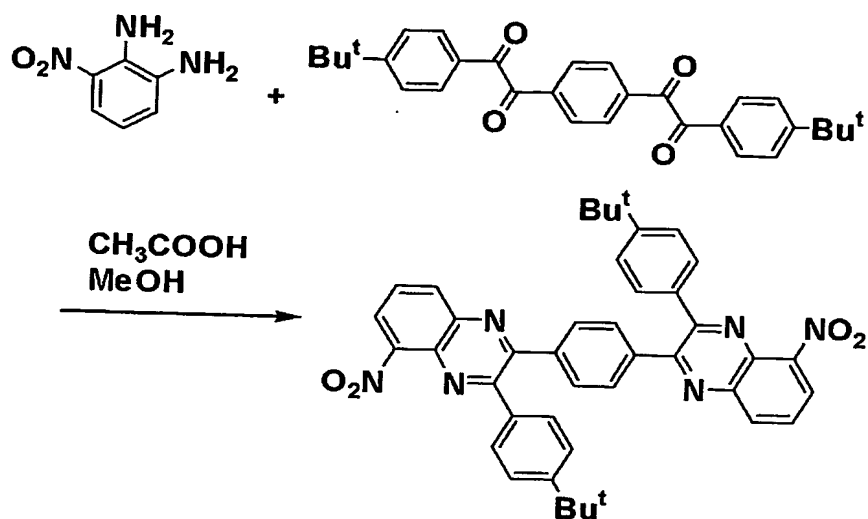
【0061】

合成例 4

(1, 4-ビス[3-(4-tert-ブチルフェニル)-5-ニトロキノキサリン-2-イル]ベンゼンの合成)

【0062】

## 【化 13】



## 【0063】

1-ニトロ-2,3-ジアミノベンゼン 3.06 g と 1,3-ビス [(4-tert-ブチルフェニル) グリオキサロイル] ベンゼン 9.10 g を酢酸メタノール (1:1) 混合溶媒に分散させ窒素雰囲気下 60℃ で 3.5 時間攪拌した。反応終了後室温まで冷却した後、沈殿物をろ過し、メタノールで洗浄、乾燥後目的物を得た。

M/z (FD+) 687 (計算値 688.77) .

収率 5.35 g (38.9%)

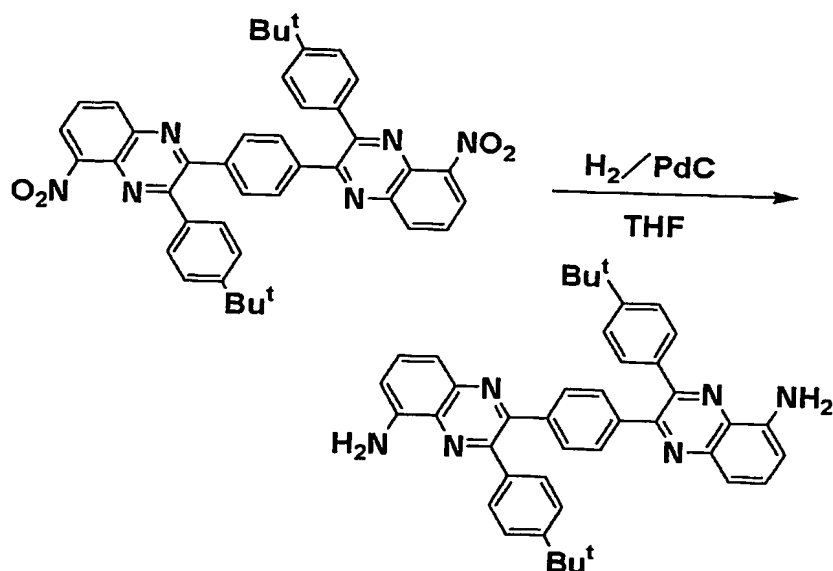
## 【0064】

## 実施例 5

(1,4-ビス [3-(4-tert-ブチルフェニル) -5-アミノキノキサリン-2-イル] ベンゼンの合成)

## 【0065】

## 【化 1 4】



## 【0066】

1, 4-ビス [3- (4-tert-ブチルフェニル) -5-ニトロキノキサリン-2-イル] ベンゼン 3. 44 g を THF 300 g に溶解させ、窒素置換した後 PdC 1. 14 g を添加する。反応系を窒素置換した後、水素を規定量添加し室温で 48 時間攪拌した。反応終了後析出物を口別し、洗浄液の着色がなくなるまでメタノールで洗浄し乾燥した。その後シリカゲルカラムにより分離精製し黄色微粉末結晶の目的物を得た。このとき溶離液はクロロホルムを用いた。

M/z(FD+) 627 (計算値 628.81).

IR: 3350cm<sup>-1</sup> (ν NH)、1550cm<sup>-1</sup> (ν NO)、1370cm<sup>-1</sup> (ν NO)、1320cm<sup>-1</sup> (ν CN)、1220cm<sup>-1</sup> (ν CO)、820cm<sup>-1</sup> (1,4-ジ置換ベンゼン).

## 【0067】

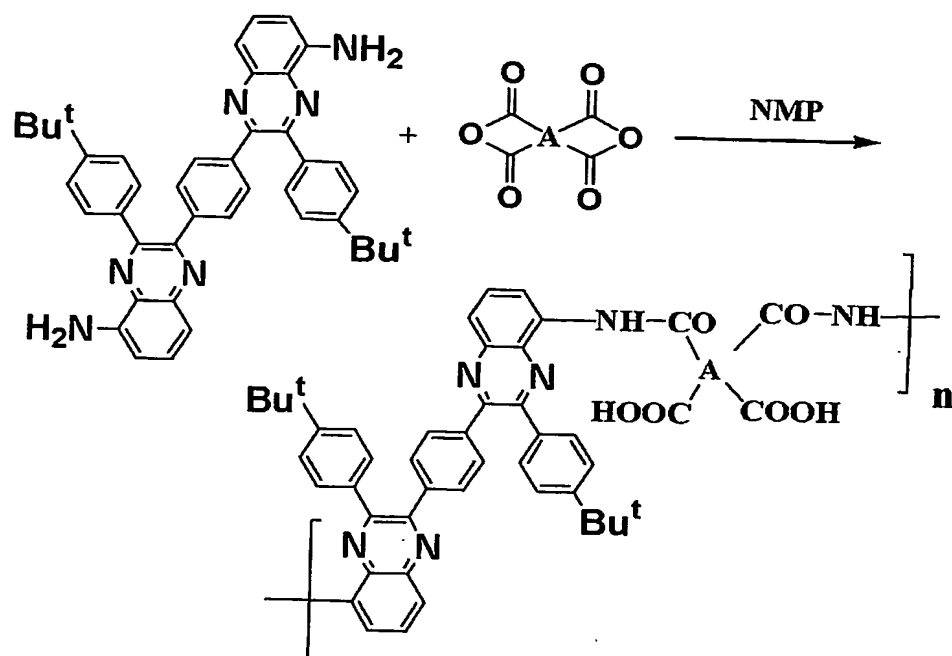
実施例 6 ~ 8

(ポリイミド前駆体の合成)

## 【0068】



## 【化15】



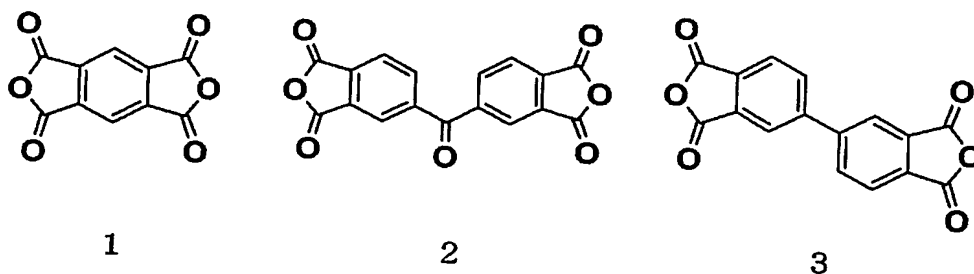
(5)

## 【0069】

以下の式1～3で示されるテトラカルボン酸二無水物をそれぞれ用いて、1, 4-ビス[3-(4-tert-ブチルフェニル)-5-アミノキノキサリン-2-イル]ベンゼンとNMP中で一定時間室温で攪拌することにより上記式(5) (Aはテトラカルボン酸残基を示す。)で示されるポリイミド前駆体に重合した。重合条件及び得られた重合物の分子量を以下の表2に示す。

## 【0070】

## 【化16】



1

2

3

## 【0071】

【表 2】

表 2 ポリイミド前駆体の重合条件及び分子量

実施例	酸二無水物 (mol)	ジアミン (mol)	溶媒 * 1	重合条件 温度(℃) 時間(hr)	分子量 GPC(Peak top) 平均分子量(Mn)
6	1 (5.0mmol)	5.0mmol	NMP	25 144	35760 (Mpeak top) 23495 (Mn)
7	2 (5.0mmol)	5.0mmol	NMP	25 144	57430 (Mpeak top) 42382 (Mn)
8	3 (5.0mmol)	5.0mmol	NMP	25 144	36580 (Mpeak top) 24256 (Mn)

\* 1 : 固形分濃度 20 重量%

(反応終了時はNMPを添加し固形分濃度 5 重量%とした。)

## 【0072】

## 実施例 9～14

(ポリイミド薄膜の電荷易導特性；電荷キャリア輸送性膜の評価)

実施例 2～4 及び 6～8 で得たポリイミド前駆体ワニスをそれぞれ用いてスピ  
ンコートにより洗浄したITOガラスに塗布した後、焼成温度 200℃で1時間  
薄膜を処理し、ポリイミド薄膜を得、この薄膜にアルミニウム電極を蒸着法によ  
り付けその膜が正常に形成されていることをインピーダンスの測定で確認し、T  
OF法で薄膜中の電荷易導を観察した。

## 【0073】

ポリイミド薄膜（実施例 9：実施例 2 のポリイミド前駆体ワニスより得た）の  
整数項（ $\epsilon$ ）の周波数依存性は図 1 のグラフに示す通りであった。このように薄  
膜は正常に形成されていることが確認された。

## 【0074】

全ての実施例に示すポリイミド薄膜で上記と同様な結果が得られたことから T O F により薄膜中でのキャリアの易導挙動を調べた。実施例 9 のポリイミド薄膜中でのキャリアの挙動を代表として図 2 のグラフに示す。

【0075】

図 2 のグラフよりキャリアは薄膜中を走行時間 200  $\mu$  秒程度で移動していることが確認された。以下の表 3 に各実施例のポリイミド薄膜のキャリア走行時間を示す。

【0076】

【表 3】

表 3 薄膜中のキャリアの走行時間

ポリイミド	使用ポリイミド前駆体	走行時間 ( $\mu$ sec)
実施例 9	実施例 2	200
実施例 10	実施例 3	150
実施例 11	実施例 4	185
実施例 12	実施例 6	210
実施例 13	実施例 7	175
実施例 14	実施例 8	200

【0077】

実施例 15 ~ 17

(ポリイミド薄膜の整流特性評価)

実施例 2 から 4 で得たポリイミド前駆体ワニスをそれぞれ用いてスピコートにより洗浄した I T O ガラスに塗布した。その後焼成温度 200  $^{\circ}$ C で 1 時間薄膜を処理し塗布した後、焼成温度 200  $^{\circ}$ C で 1 時間薄膜を処理し、ポリイミド薄膜を得、この薄膜にアルミニウム電極を蒸着法により付けその膜が正常に形成されていることをインピーダンスの測定で確認し、電流電圧特性を測定した。結果を図 3 に示す。整流特性が確認された。

## 【0078】

素子構造はITO電極上にポリイミドをスピコートしその上部にアルミニウムを蒸着で積層した。

実施例18～20

(ポリイミド薄膜を用いた有機発光ダイオード)

実施例2から4で得たポリイミド前駆体ワニスを用いた有機発光ダイオードを次に示す方法で作成した。

## 【0079】

ITO電極上に導電性高分子であるポリアニリンの薄膜を形成し、その上部に実施例記載のポリイミド前駆体の薄膜を50nmの厚みでスピコートした。

## 【0080】

スピコート膜は200℃で1時間焼成し閉環イミド化した。更にその薄膜の上部に蒸着法で電子輸送性材料であるアルミニウムキノリン(A1q3)を50nm積層させ最後にマグネシウム銀を陰極として蒸着した。電極の酸化を避けるため陰極上に更にアルミニウムを500nm積層した。作成された素子の電圧輝度特性を図4に示す。

## 【0081】

実施例21～23

(ポリイミド薄膜の蛍光特性)

実施例2から4のポリイミド前駆体ワニスの蛍光及び同ワニスを用いスピコート法薄膜化し200℃、1時間焼成で得たポリイミド薄膜の蛍光を測定した。ポリアミック酸溶液と薄膜の結果を表4に示す。ポリアミック酸溶液の濃度は、それぞれ

実施例2:  $3.16 \times 10^{-6} \text{mol/l}$

実施例3:  $3.32 \times 10^{-6} \text{mol/l}$

実施例4:  $3.31 \times 10^{-6} \text{mol/l}$

で測定した。

## 【0082】

【表 4】

表 4 蛍光測定結果

実施例	溶液の蛍光特性			実施例 (ポリミド 薄膜)	薄膜の蛍光特性		
	励起波長 (nm)	蛍光波長 (nm)	強度 (au)		励起波長 (nm)	蛍光波長 (nm)	強度 (au)
2	308	489	940	2 1	315	315-600	100-250
3	306	486	498	2 2	290	300-570	200-600
4	308	487	920	2 3	290	300-570	1000-8000

【0083】

何れも強い蛍光を発した。また、ポリイミド薄膜は白色発光を呈した。

【0084】

【発明の効果】

本発明のジアミノベンゼン化合物は合成が容易であり、これを原料の一つとして耐熱性、被膜強度、薄膜性状に優れ且つ電荷キャリア輸送性を有するポリイミドが得られる。このようなポリイミドは各種電子デバイス用コート剤とし有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 9 のポリイミド薄膜の整数項 ( $\epsilon$ ) の周波数依存性を示す。

【図 2】 実施例 9 のポリイミド薄膜中でのキャリアの挙動を示す。

【図 3】 実施例 15 ～ 17 のポリイミド薄膜の電流電圧特性を示す。

【図 4】 実施例 18 ～ 20 ポリイミド薄膜を用いた有機発光ダイオード電圧-輝度特性を示す。

【符号の説明】

●：実施例 15 のポリイミド薄膜（実施例 2 のポリイミド前駆体ワニスより得た薄膜。）

○：実施例 16 のポリイミド薄膜（実施例 3 のポリイミド前駆体ワニスより得た薄膜。）

□: 実施例 17 のポリイミド薄膜 (実施例 4 のポリイミド前駆体ワニスより得た薄膜。)

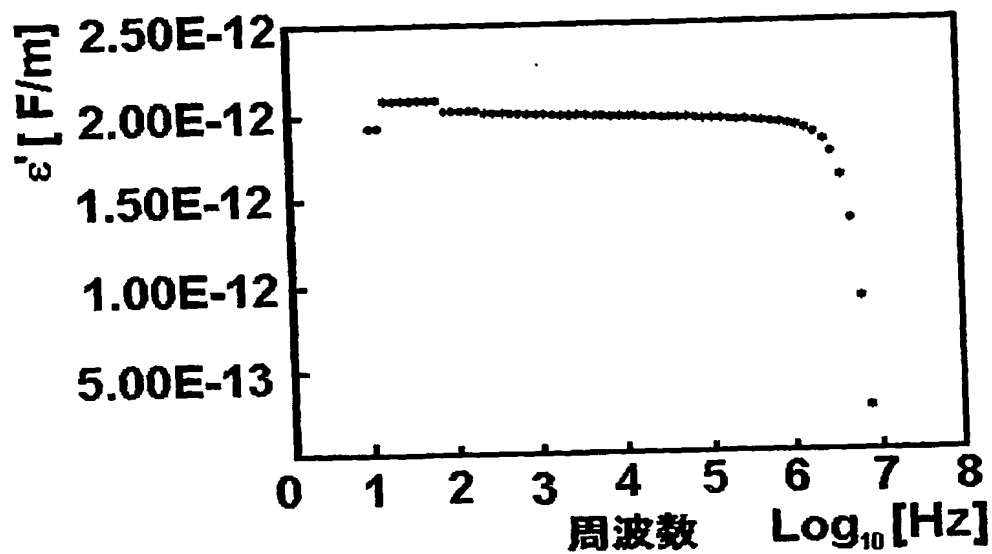
●: 実施例 18 のポリイミド薄膜 (実施例 2 のポリイミド前駆体ワニスより得た薄膜。)

△: 実施例 19 のポリイミド薄膜 (実施例 3 のポリイミド前駆体ワニスより得た薄膜。)

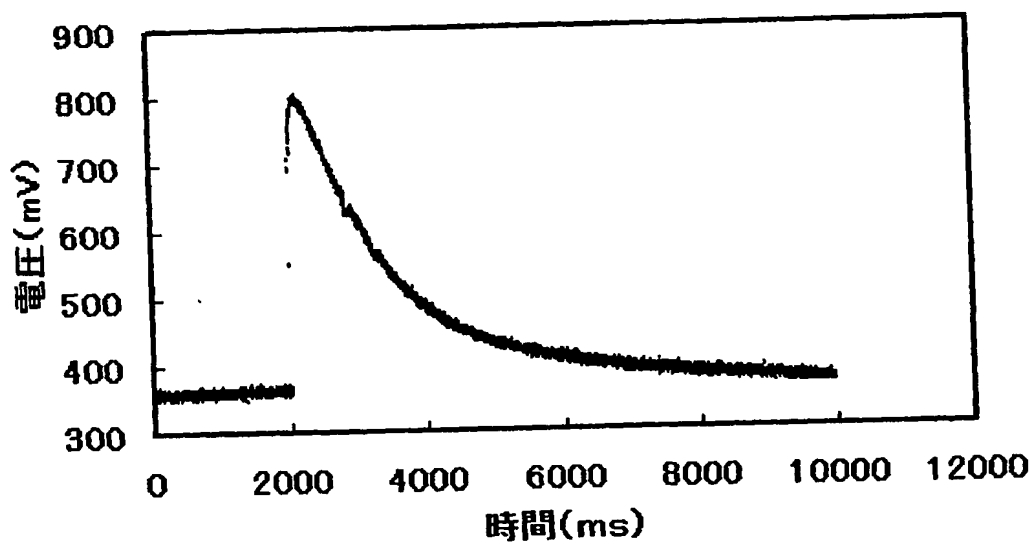
□: 実施例 20 のポリイミド薄膜 (実施例 4 のポリイミド前駆体ワニスより得た薄膜。)

【書類名】 図面

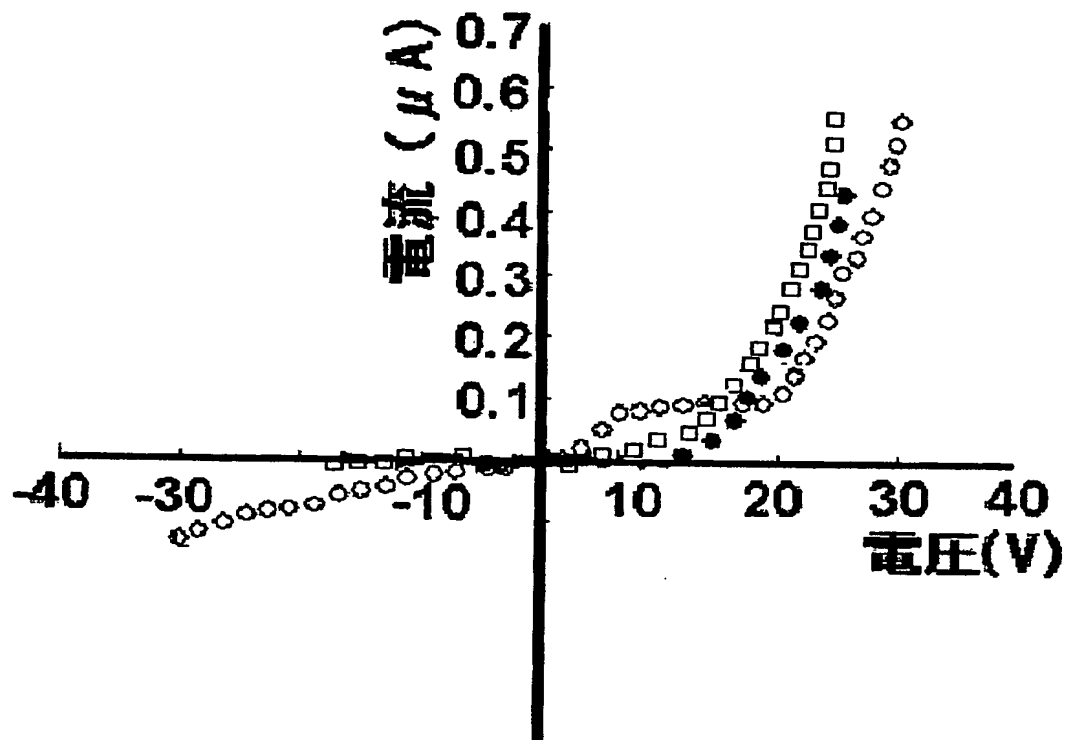
【図1】



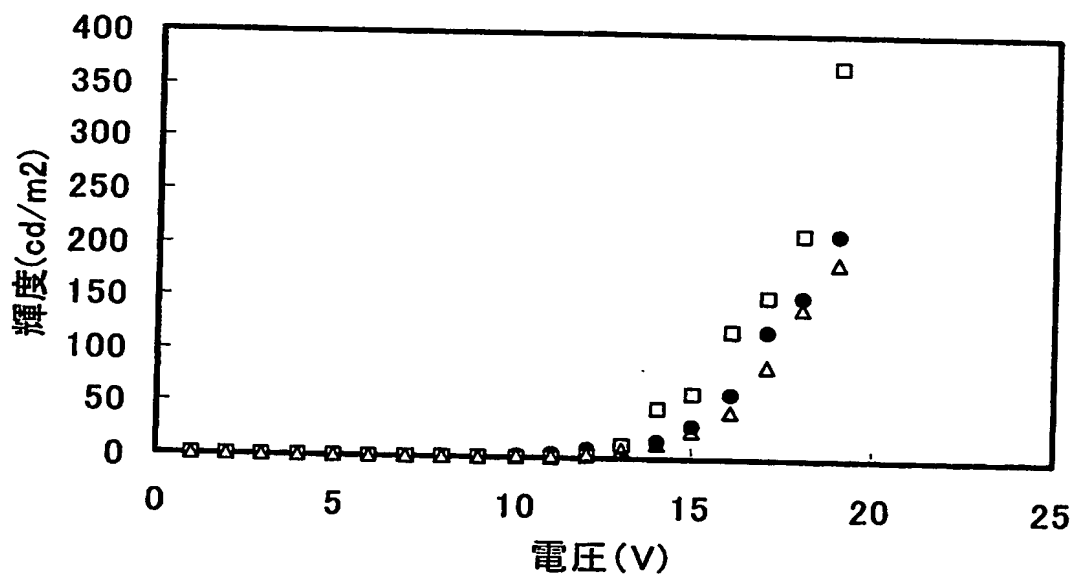
【図2】



【図3】



【図4】





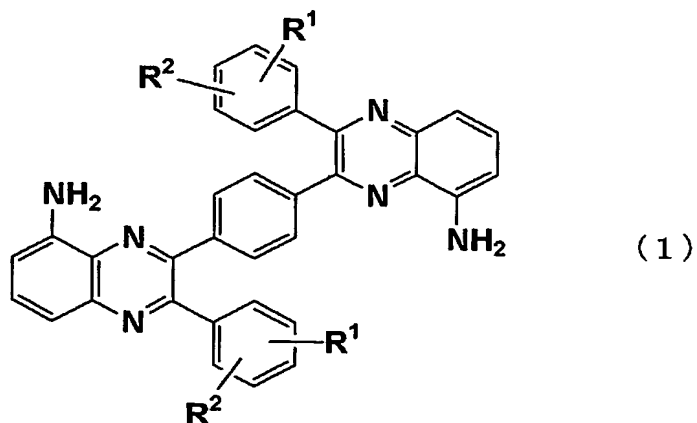
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性が高く、且つ電荷キャリア輸送性を有するポリイミドフィルム或いはポリイミド薄膜を形成することが出来る、ポリイミド及び該ポリイミドの原料であるジアミン化合物を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で表されるジアミノベンゼン化合物及び一般式(1)で表されるジアミノベンゼン化合物を少なくとも1モル%以上含有するジアミンとテトラカルボン酸及びその誘導体とを反応させたポリイミド前駆体及びポリイミド。

【化1】



(但し、式中のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基である。)で表されるジアミノベンゼン化合物。

特願 2003-172126

出願人履歴情報

識別番号

[000003986]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

氏 名

日産化学工業株式会社